

Zeitschrift für angewandte Chemie

44. Jahrgang, S. 781—796

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 659

26. September 1931, Nr. 39

Über die Reaktionsfähigkeit im festen Zustande und ihre Abhängigkeit von auflockernden Faktoren.

Von J. ARVID HEDVALL, Chalmers Tekniska Institut, Göteborg.

Vorgetragen am 11. Mai 1931 auf Einladung der Physikalisch-chemischen Forschungslabore des Siemens-Konzerns in Berlin.
(Eingeg. am 24. Mai 1931.)

Zunächst möchte ich an die Leitung des Siemens-Colloquiums meinen besonderen Dank richten für diese Gelegenheit, über einige in meinem Laboratorium ausgeführte Untersuchungen vorzutragen. Das Problem, das bei uns in erster Linie bearbeitet wurde, ist die Reaktionsfähigkeit des festen Zustandes.

Als diese Untersuchungen 1911 begonnen wurden, war von einer eigentlichen chemischen Umsetzungsfähigkeit des festen Zustandes, wenn von einigen metallischen und keramischen Gemischen abgesehen wird, so gut wie nichts bekannt. Auf dem keramischen Gebiete sind allerdings als Vorgänger die Namen Cobb¹⁾ und Endell²⁾ zu nennen. In metallischen Systemen waren recht viele Erscheinungen beobachtet, die auf eine unter Umständen recht bedeutende innere Beweglichkeit in den Metallgittern schließen ließen. Nach den klassischen Beispielen von einigen englischen Forschern verdanken wir die ersten systematischen Arbeiten auf diesem metallischen Gebiet der Tammannschen Schule; namentlich neben Tammann selbst Masing und Guertler³⁾. Zwar sind die metallischen Reaktionen und die metallischen Verbindungen öfters von einem recht spezifischen Typus, keineswegs aber der Art, daß dem nichtmetallischen festen Zustande eine Reaktionsfähigkeit ohne weiteres abgesprochen werden müßte. Es gab in der Tat auch bei nichtmetallischen Stoffen eine Reihe von Beobachtungen, die einwandfrei zeigten, daß wenigstens die grundlegende Bedingung einer Umsetzungsfähigkeit vorlag. Die thermische Dissoziation, die kristallographischen Umwandlungen und die z. B. von Nernst nachgewiesene elektrolytische Leitfähigkeit einiger Oxyde⁴⁾ sind nämlich alle Erscheinungen, die eine unter Umständen sogar recht lebhafte innere Beweglichkeit der Kristalle voraussetzen. Eigentliche chemische Reaktionen waren aber noch vor 20 Jahren nicht näher untersucht, und die alte Regel „Corpor a non agunt nisi fluida“ behielt in weitesten Kreisen durch eine beschränkte Deutung des Wortes „fluida“ etwas von der Unfehlbarkeit eines Dogmas.

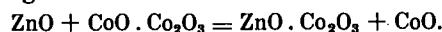
Es galt daher, zunächst die Macht dieses Dogmas zu brechen, d. h. nachzuweisen, daß eine chemische Umsetzung zwischen lauter festen Stoffen wirklich möglich ist, und ferner zu erforschen, welche Faktoren es gibt, die die Reaktionsfähigkeit des festen Zustandes beeinflussen, und in welcher Weise sie einwirken. Das ist das Programm gewesen, nach dem unsere Untersuchungen betrieben worden sind und zum Teil noch betrieben werden. Das leitende Prinzip, die Arbeitshypothese, unserer Untersuchungen war, daß jeder Faktor, der die Starrheit der Gitter herabsetzt, die innere Beweglichkeit und

dadurch die Reaktionsfähigkeit des betreffenden Kristalls erhöhen wird.

Solche auflockernde Faktoren sind: Wärme, kristallographische Umwandlungen, die wenigstens zum Teil durch Wärmezufuhr verursacht werden können, ferner Ionendefor mation, Einmischung gitterfremder Partikeln, angelegte elektrische Spannungen und Bestrahlungen mit geeigneten Wellenlängen. Die Einwirkung von solchen Faktoren soll im folgenden gesondert betrachtet werden.

Bei der Auflockerung durch Wärmezufuhr geraten die Gitterbausteine in lebhafte Schwingungen und können daher in gewissen Zeitmomenten voneinander abnorm weit entfernt werden. Wenn durch diese Entfernung die Anziehungskräfte zwischen einander festhaltenden, benachbarten Partikeln genügend abgeschwächt werden, um einen Platzwechsel der Partikeln oder eine Wanderung unter dem Einfluß fremder, chemisch attrahierender Stoffe zu ermöglichen, so kann eine chemische Reaktion eintreten und weiter verlaufen. Wie ich gleich zeigen werde, können unter geeigneten Umständen solche Reaktionen mit einer Intensität und Vollständigkeit verlaufen, die nach älteren Ansichten über die Indolenz des festen Zustandes als erstaunlich angesehen werden müssen. Die Temperaturen, wo die Reaktionen merklich werden oder sogar mit großer Intensität einsetzen, sind auch viel niedriger als man hätte glauben können. Dies ist besonders bei den Reaktionen zwischen stark basischen Oxyden und Salzen der Fall.

Zuerst (1911) wurden einige Beispiele rein additiver Reaktionen zwischen basischen und sauren Oxyden oder zwischen Oxyden, die miteinander feste Lösungen geben, gefunden. Beim Erhitzen von Kobaltoxydul oder Nickeloxydul mit Aluminiumoxyd, Zinndioxyd, Chromioxyd usw. wurden also die entsprechenden Salze in einigen Minuten bei etwa 800° gebildet. In gleicher Weise verließen die Reaktionen zwischen denselben basischen Oxyden und Magnesioxyd, Manganoxydul und Zinkoxyd zu der Bildung von festen Lösungen⁵⁾. Im letzteren Falle kann, wie neulich Natta und Passerini und Holgersson⁶⁾ gezeigt haben, in der Gegenwart von Sauerstoff, beim Erhitzen also von CoO und ZnO oder von Co₃O₄ und ZnO, ein Zinkkobaltit gebildet werden. Dieses Kobaltit wird aber nicht, wie die Verfasser glaubten, durch eine Reaktion mit freiem Co₂O₃ gebildet, sondern folgendermaßen:



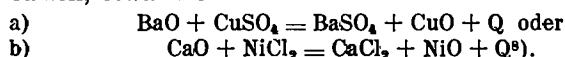
Es konnte schon bei diesen ersten Versuchen, wie übrigens zu erwarten, festgestellt werden, daß

¹⁾ J. A. Hedvall, Dissert. Upsala 1915; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 186, 201, 296 [1914]; 192, 301, 369, 381 [1915]; 193, 313 [1915]; 196, 64, 71 [1916]; 198, 47, 57 [1916]; 103, 249 [1918]; 104, 163 [1918]; 116, 137 [1921].

²⁾ K. Endell, vgl. z. B. Metall u. Erz, 18, 1 [1921].
³⁾ Vgl. z. B. Tammann, Lehrbuch der Metallographie.
⁴⁾ Nernst, Ztschr. Elektrochem. 6, 41 [1899].
⁵⁾ G. Natta u. L. Passerini, Gazz. chim. Ital. 59, 280, 620 [1929]; vgl. auch S. Holgersson, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 183, 384 [1929].

die Vorbehandlung der zu reagierenden Präparate eine große Rolle in bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit spielt. Allgemein gilt, daß eine langdauernde Erhitzung und hohe Temperaturen bei der Herstellung der nachher zur Reaktion zu bringenden Präparate die Reaktionsintensität bedeutend herabsetzt⁷⁾. Durch Schrumpfung und Rekristallisation wird die aktive Oberfläche kleiner, und die Kontaktverhältnisse zwischen den Reaktionspartnern sind daher nicht so gut. Von verschiedenen Modifikationen desselben reagierenden Stoffes reagiert die energiereichste am lebhaftesten, z. B. amorphe, gefällte Kieselsäure mit Kalk bei niedrigeren Temperaturen als Quarz (5, Zitat Nr. 6).

Im Jahre 1922 wurde von uns eine Klasse von Reaktionen zwischen festen Stoffen entdeckt, die durch eine außerordentliche Lebhaftigkeit gekennzeichnet ist. Es sind dies die Reaktionen zwischen basischen Oxyden und Salzen, etwa wie:



Das sind die Platzwechselreaktionen, und der zuerst untersuchte Typus, wo wasserfreie Salze der Sauerstoffsäuren angewendet wurden, wurde „Säureplatzwechselreaktionen“ genannt, weil sie am einfachsten durch von dem Salz zum Oxyd herüberwandernde saure Anhydridkomplexe (im obigen Beispiele also SO_3) erklärt wurden. Alle bisher untersuchten Säureplatzwechselreaktionen sind durch plötzliches Einsetzen einer sehr lebhaften Umsetzung charakterisiert. Je größer die Wärmeentwicklung (also Q in den obigen Formeln) bei der Reaktion ist, desto kräftiger wird der plötzliche Temperaturanstieg bei dem Einsetzen der lebhaften Reaktion, kenntlich an der Erhitzungskurve. Desto kräftiger

wird auch die Zusammenbackung des Reaktionsprodukts, was z. B. für die Brikettenfabrikation, für die Schläcken-

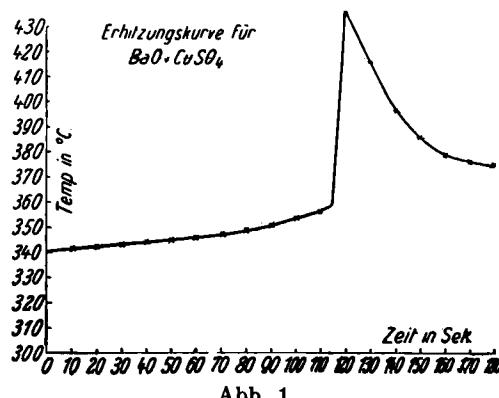


Abb. 1.

bildung bei Rostfeuerungsanlagen und für die gesamte Silicatindustrie von prinzipieller Wichtigkeit ist (8, Zitat Nr. 18).

Natürlich beginnen die Reaktionen schon bei niedrigeren Temperaturen als diese Verpuffungstemperaturen, wie sie später von Fischbeck⁸⁾ recht treffend bezeichnet wurden. Bei kurzen Erhitzungszeiten, z. B. bei der Aufnahme einer Erhitzungskurve, werden die Umsetzungsbeträge unter der Verpuffungstemperatur, oder der „Knicktemperatur“ auf der Erhitzungskurve, sehr gering. Durch diese außerordentlich einfache Methode mit Erhitzungskurven und die dabei mit verschiedenen Reaktionsgemischen, und unter gewissen genau innehaltenden Vorsichtsmaßregeln bei der Erhitzung, erhaltenen Temperaturbestimmungen wurde in der Tat die erste grobe Charakterisierung dieser neuen Reaktionen er-

Tabelle 1.

	Salz	Rkstemp. mit BaO	Rksprod.	Rkstemp. mit SrO	Rksprod.	Rkstemp. mit CaO	Rksprod.
Carbonate	$SrCO_3$	$398^0 \pm 5^0$	$BaCO_3 + SrO$	—	$SrCO_3 + CaO$	—	—
	$CaCO_3$	$344^0 \pm 2^0$	$BaCO_3 + CaO$	$464^0 \pm 4^0$	$SrCO_3 + MgO$	—	—
	$MgCO_3$	$345^0 \pm 5^0$	$BaCO_3 + MgO$	$456^0 \pm 4^0$	—	$523^0 \pm 1^0$	$CaCO_3 + MgO$
Sulfate	$SrSO_4$	$372^0 \pm 2^0$	$BaSO_4 + SrO$	—	$SrSO_4 + CaO$	—	—
	$CaSO_4$	$370^0 \pm 6^0$	$BaSO_4 + CaO$	$451^0 \pm 5^0$	$SrSO_4 + MgO$	—	—
	$MgSO_4$	$369^0 \pm 1^0$	$BaSO_4 + MgO$	$441^0 \pm 3^0$	$SrSO_4 + ZnO$	$ca. 540^0$	$CaSO_4 + MgO$
	$ZnSO_4$	$341^0 \pm 5^0$	$BaSO_4 + ZnO$	$424^0 \pm 30$	$SrSO_4 + CuO$	$520^0 \pm 6^0$	$CaSO_4 + ZnO$
	$CuSO_4$	$346^0 \pm 0^0$	$BaSO_4 + CuO$	$418^0 \pm 70$	$SrSO_4 + CoO$	$516^0 \pm 50$	$CaSO_4 + CuO$
	$CoSO_4$	$328^0 \pm 14^0$	$BaSO_4 + CoO$	$431^0 \pm 1^0$	—	$533^0 \pm 40$	$CaSO_4 + CoO$
Phosphate	$Sr_3(PO_4)_2$	ca. 350^0	$Ba_3(PO_4)_2 + SrO$	—	$Sr_3(PO_4)_2 + CaO$	—	—
	$Ca_3(PO_4)_2$	$340^0 \pm 5^0$	$Ba_3(PO_4)_2 + CaO$	ca. 450^0	$Sr_3(PO_4)_2 + PbO$	—	—
	$Pb_3(PO_4)_2$	$335^0 \pm 3^0$	$Ba_3(PO_4)_2 + PbO$	$453^0 \pm 10$	$Sr_3(PO_4)_2 + CoO$	$524^0 \pm 30$	$Ca_3(PO_4)_2 + PbO$
	$Co_3(PO_4)_2$	$354^0 \pm 30$	$Ba_3(PO_4)_2 + CoO$	$466^0 \pm 20$	$Sr_3(PO_4)_2 + Cr_2O_3$	ca. 520^0	$Ca_3(PO_4)_2 + CoO$
	$CrPO_4$	$342^0 \pm 10$	$Ba_3(PO_4)_2 + Cr_2O_3$	$464^0 \pm 4^0$	$Sr_3(PO_4)_2 + Ag + O_2$	$517^0 \pm 40$	$Ca_3(PO_4)_2 + Cr_2O_3$
	Ag_3PO_4	$306^0 \pm 1^0$	$Ba_3(PO_4)_2 + Ag + O_2$	$461^0 \pm 1^0$	$Sr_3(PO_4)_2 + Ag + O_2$	$516^0 \pm 40$	$Ca_3(PO_4)_2 + Ag + O_2$
Silicate	$CaSiO_3$ (Wollastonit)	$354^0 \pm 10$	$BaSiO_3 + CaO$	$454^0 \pm 1^0$	$SrSiO_3 + CaO$	—	—
	$MgSiO_3$ (Enstatit)	$354^0 \pm 1^0$	$BaSiO_3 + MgO$	$453^0 \pm 1^0$	$SrSiO_3 + MgO$	$562^0 \pm 1^0$	$CaSiO_3 + MgO$
	$MnSiO_3$ (Rhodonit)	$355^0 \pm 0^0$	$BaSiO_3 + MnO$	$467^0 \pm 2^0$	$SrSiO_3 + MnO$	$563^0 \pm 1^0$	$CaSiO_3 + MnO$
	Al_2SiO_5 (Sillimanit)	$357^0 \pm 1^0$	$BaSiO_3 + Al_2O_3$	$429^0 \pm 2^0$	$SrSiO_3 + Al_2O_3$	$532^0 \pm 1^0$	$CaSiO_3 + Al_2O_3$

⁷⁾ J. A. Hedvall, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 96, 64 [1916]; 120, 327; 121, 217 [1922].

⁸⁾ J. A. Hedvall u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 122, 181 [1922]; 128, 1 [1923]; 135, 49, 140, 243 [1924]; 162, 110 [1927]; 170, 71, 80 [1928]; 193, 29 [1930]; 197, 399 [1931]; Ztschr. Elektrochem. 36, 853 [1930]; 37, 130 [1931]; Teknisk Tidskrift (Stockholm) 1924, Aufl. A, Heft 43%; 1927, Aufl. C, Heft 23; Svensk Kemisk Tidskr. 1925, 166; 1927, 280; 1928, 65 (alles auf deutsch); Journ. physical. Chem. 28, 1316 [1924]; Geolog. Fören. Förhandl. (Stockholm) 47, 73 [1925]; Ztschr. physikal. Chem. 123, 33 [1926].

möglich. Die obige Tabelle zeigt einige in dieser Hinsicht wichtige Eigenschaften der Reaktionen zwischen Erdalkalioxyden und Salzen von Sauerstoffsäuren.

Aus dieser Tabelle geht gleich ein recht eigenartiges Verhalten hervor: Es sind offenbar in erster Linie die zugesetzten Oxyde — BaO, SrO und CaO —, die die Knicktemperaturen, oder schlechthin die Reaktionstemperaturen, bestimmen. Beispielsweise reagiert BaO mit

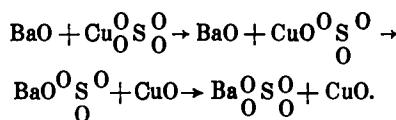
⁹⁾ K. Fischbeck, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 165, 46 [1927].

sämtlichen untersuchten Sulfaten in einem auffallend engen Temperaturgebiet, das von den entsprechenden Temperaturintervallen mit SrO , bzw. CaO deutlich abgrenzt ist. Die Kationen der Sulfate haben, mit anderen Worten, keinen großen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit des Salzes, wenn dessen Anion von einer Sauerstoffsäure herrührt. Wie aus der Tabelle ebenfalls erhellt, spielen auch die Unterschiede der Anionen in der genannten Beziehung eine nur untergeordnete Rolle: Carbonate, Sulfate, Phosphate und Silicate reagieren mit demselben zugesetzten Oxyd bei Temperaturen, die deutlich demselben Intervall angehören. Gasphasen oder flüssige Phasen spielen beim Eintreten dieser Reaktionen keine Rolle, was in den ersten Mitteilungen hierüber bewiesen wurde. (Anm. 8, Zitat Nr. 4 und 5.) Diese Tabelle enthält übrigens, zusammen mit der eben gezeigten typischen Erhitzungskurve, die die große Intensität der Reaktionen zeigt, und zwar schon bei Temperaturen, wo der Druck des Salzanhydrids außerordentlich gering ist, einen bündigen Beweis, daß eine Gasphase keine Rolle spielt. Schmelzen sind bei Reaktionen mit CaO und MgO prinzipiell ausgeschlossen, weil die einzige möglichen Verunreinigungen, Hydroxyde und Carbonate, nicht unzersetzt schmelzen. Praktisch sind sie auch bei den Reaktionen mit BaO und SrO ausgeschlossen, weil die Oxyde ganz wasserfrei hergestellt und unter Luftabschluß mit dem zu reagierenden Salz gemischt wurden. Versuche mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, statt BaO haben außerdem gezeigt, daß ein Gehalt an Hydroxyd die Reaktionsintensität eher herabsetzt als erhöht. Durch Leitfähigkeitsbestimmungen und nach verschiedenen anderen Methoden ist sowohl von uns (8, Zitat Nr. 7 und 9) als auch von anderen Forschern — namentlich Tammann¹⁰⁾ und W. Jander¹¹⁾ — eindeutig gezeigt, daß der Mechanismus dieser Reaktionen in ganz anderer Weise als durch eine beschleunigende Einwirkung einer Schmelze erklärt werden muß. Wenn man sich bloß von der alten voreingenommenen Vorstellung, daß feste Körper nicht reagieren können, freimacht, so ist es in der Tat möglich, diese Reaktionen viel natürlicher und einfacher zu erklären, oder aber es ist die einzige Möglichkeit, die schon gezeigten und auch viele andere Eigentümlichkeiten dieser Reaktionen in uniformer Weise zu erklären. In aller Kürze seien die wichtigsten Punkte hier hervorgehoben:

Was zunächst die gegenseitige Lage der Reaktionstemperaturen der drei Oxyde BaO , SrO und CaO betrifft, so ist es sowohl aus den gitterenergetischen Daten, wie auch aus dem allgemeinen Verhalten dieser drei Oxyde in fester Form gegen saure Anhydride¹²⁾ klar, daß BaO am niedrigsten oder intensivsten und CaO am höchsten oder schwersten reagieren wird. Von anderen Oxyden kommt daher, wie zu erwarten, das MgO dem CaO am nächsten in bezug auf Reaktionsfähigkeit⁸⁾.

Das zunächst etwas befremdende Verhalten, daß die Kationen einen sehr geringen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit des Salzes ausüben, d. h. daß die verschiedenen Individuen einer gewissen Gruppe von Salzen aus Sauerstoffsäuren, z. B. Sulfaten, mit dem zugesetzten Oxyd in einem ganz engen Temperaturintervall reagieren, ließ sich unter Zuhilfenahme der Schäferschen Untersuchungen der ultraroten Spektren dieser Salze schon im Anfang

dieser Untersuchungen ziemlich zwanglos erklären (8, Zitat Nr. 2). Aus den Schäferschen Arbeiten ging nämlich hervor, daß die Eigenschwingungen in den Anionenkomplexen dieser Salze im weiten Grad unabhängig von den anwesenden Kationen verlaufen. Wir nahmen daher an, daß z. B. die Sulfationen von einer gewissen, ihnen charakteristischen Temperatur ab durch die Schwingungen so aufgelockert werden, daß sich Anhydridgruppen aussortieren können, die in Gegenwart von Oxyden, die stärker anziehen oder mehr basisch sind als die Oxyde der ursprünglichen Salzkationen, an jene Oxyde angelagert werden und neue Salze also bilden, wie z. B. nach der Formel:



Auf eine solche Tendenz der Gitter der Salze von Sauerstoffsäuren, bei höheren Temperaturen Anhydridgitter, etwa nach der Auffassung von Berzelius, zu bilden, deutet, worauf wir schon früh aufmerksam machten, auch unzweifelhaft der Verlauf der thermischen Dissoziation. In neuester Zeit ist von W. Jander¹¹⁾, der seit einigen Jahren diesen Reaktionen ein sehr förderndes Interesse gewidmet hat, durch Diffusions- und Leitfähigkeitsmessungen direkt gezeigt worden, daß derartige Anhydridbruchstücke die Reaktion wirklich besorgen können.

Durch die bekannten Untersuchungen von Fajans¹³⁾ über Deformationserscheinungen und ihre auflockernde Rolle in bezug auf die Stabilität oder innere Starrheit der Kristallgitter erfuhren unsere diesbezüglichen Ansichten später einen Beleg, der auch zu weiterer Arbeit in einer bestimmten Richtung anregte. Fajans hat unter anderem nämlich auch gefunden, daß es in erster Linie die nicht edelgasförmigen Kationen sind, die einen deformierenden Einfluß auf die Anionen ausüben, und es ist nach seinen Untersuchungen weiter bekannt, daß die Anionenkomplexe der Sauerstoffsäuren ganz besonders stabil sind gegen einen derartigen Einfluß von Seiten der Kationen her. In den Salzen der Sauerstoffsäuren ist die geringe Bedeutung der Kationen für die innere Auflockerung der Gitter daher begreiflich. Wann und ob ein derartiges Salz mit einem zugesetzten Oxyd reagieren wird, ist also in erster Linie eine Frage von einer Zusammenwirkung der rein thermischen Auflockerung des Anions, die also einer ganzen Gruppe von Salzen, z. B. Sulfaten, gemeinsam ist, und der chemischen Anziehung des zugesetzten Oxyds.

Offenbar ist alles dies durch bloße thermische Auflockerung möglich. Deutlich ist aber auch, daß eine Erniedrigung der Reaktionstemperaturen zu erwarten ist, wenn der thermischen Auflockerung in ihrem Bestreben, die innere Starrheit der Gitter herabzusetzen, auch von der Auflockerung durch Deformation geholfen wird. Um bei dem Beispiel, Reaktionen zwischen Erdalkalioxyden und Sulfaten, zu bleiben, so wäre es also, trotz der geringen Empfindlichkeit der Anionen der Sauerstoffsäuren gegen die deformierenden Kräfte der Kationen, immerhin möglich, die Reaktionen nach den Reaktionstemperaturen in zwei Gruppen zu teilen. In der einen Gruppe würden die Sulfate der besonders schwach deformierenden Kationen von Sr^{++} , Ca^{++} und Mg^{++} und in der anderen die Sulfate der stärker deformierenden Schwermetallkationen kommen. Die erste Gruppe würde somit

¹⁰⁾ G. Tammann u. Mitarbeiter, Ztschr. angew. Chem. 39, 869 [1926]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 149, 21 [1925].

¹¹⁾ W. Jander, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190, 65, 397; 191, 171; 192, 286, 295 [1930]; 196, 321 [1931]; Ztschr. angew. Chem. 41, 73 [1928].

¹²⁾ W. Biltz, Naturwiss. 13, 500 [1925].

¹³⁾ K. Fajans, Ztschr. Krystallogr. Mineral 61, 39 [1925]; 66, 321 [1928].

bei höheren Temperaturen als die zweite reagieren. Wie die folgende Tabelle zeigt, wird die Berechtigung dieser Schlußweise aufs schönste bestätigt.

Tabelle 2.

Oxyd	Sulfate						
	SrSO ₄	CaSO ₄	MgSO ₄	ZnSO ₄	CoSO ₄	CuSO ₄	Ag ₂ SO ₄
BaO reag. bei	872°	870°	869°	341°	328°	346°	342°
SrO reag. bei	—	451°	441°	424°	431°	418°	etwa bei d. Umwandl. Temp. des Ag ₂ SO ₄ (411°)
CaO reag. bei	—	—	540°	520°	533°	516°	

Die Tragweite dieses Gedankenganges wurde an den Reaktionen zwischen Erdalkalioxyden und Halogeniden geprüft. Nach den genannten Untersuchungen von Fajans wissen wir, daß die Halogenidionen gegen die deformierende Wirkung der Kationen weit empfindlicher sind als die Anionen der Sauerstoffsäuren. Bei Halogeniden müßte dann die Individualität des Salzes in bezug auf das Reaktionsvermögen viel deutlicher sein als bei den Salzen der Sauerstoffsäuren. Das heißt: Reaktionsbestimmend wäre in jenen Fällen nicht nur das zugesetzte Oxyd und das Anion des Salzes, sondern außerdem noch das Kation. Daraus folgt wieder, daß eine gewisse ganze Salzgruppe, z. B. Chloride, nicht mehr wie bei den Salzen der Sauerstoffsäuren mit einem zugesetzten Oxyd in einem besonders engen Temperaturgebiet reagieren braucht, sondern daß jedes Salz bei einer Temperatur reagieren wird, die von der zusammenwirkenden Auflockerung des Salzgitters durch Wärmeschwingungen und durch die deformierende Wirkung der Kationen auf die Anionen, und natürlich wie vorher auch von der chemischen Affinität des zugesetzten Oxyds bestimmt wird. Wie aus der folgenden Tabelle erhellt, stehen diese Überlegungen im besten Einklang mit den experimentellen Erfahrungen.

zusammenfallen, und zuletzt ist es bei den Halogeniden offenbar auch möglich, daß verschiedene Erdalkalioxyde bei derselben Temperatur reagieren. Wir können also nicht mehr von gut getrennten BaO-, SrO- und CaO-Temperaturen sprechen. Der Einfluß der Auflockerung durch Deformationserscheinungen auf die Reaktionsfähigkeit der Salze im festen Zustand, der sich bei den Salzen der Sauerstoffsäuren nur schwach bemerkbar macht, tritt bei den Halogeniden also viel deutlicher zutage. Ein Blick auf die Tabelle zeigt auch gleich, daß es wirklich die Deformationserscheinungen sind, die hier eine Rolle spielen. Wenn wir nämlich die Reaktionseigenschaften der Salze eines gewissen Kations mit sämtlichen vier Halogenen betrachten, so finden wir, gerade wie Fajans bezüglich der Schmelz- und Sublimationstemperaturen usw. gefunden hat, daß die Abweichungen von dem „normalen“ Verhalten nach den beiden äußeren Grenzen — Fluoride und Jodide — hin auftreten. Zweifelsohne ist auch hier die Erklärung in der besonders großen Deformierbarkeit des Jodions und der deformierenden Wirkung des Fluorions zu suchen. Bis zu einem gewissen Grad üben bekanntlich und ersichtlich diese Verhältnisse ihren Einfluß auch auf die Gitterstruktur aus. Mittelbar existiert daher ein Zusammenhang auch zwischen Gittertypus und Reaktionsfähigkeit im festen Zustande.

Ein viel direkteres und überhaupt sehr großes Interesse besitzt aber die Frage, welche Rolle die Ionen bei Reaktionen dieser Art spielen. Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden bei uns durch Vergleich zwischen den umgesetzten Mengen einer gewissen Verbindung und ihrer Ionenleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, und zwar mit Reaktionen zwischen BaO und den Halogeniden des einwertigen Kupfers (8, Zitat Nr. 6), also nach:

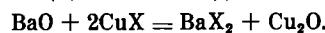


Tabelle 3.

Reaktionen vom Typus BaO + MX → BaX₂ + MO und deren Daten. (X = Halogen)

Salz	TlF	TlCl	TlBr	TlJ	AgCl	AgBr	AgJ	CuCl	CuBr	CuJ	PbF ₂	PbCl ₂	PbBr ₂	PbJ ₂	NiCl ₂	NiBr ₂	NiJ ₂
Kristallstruktur*, Typus, wenn bekannt	ku- bisch? CsCl	ku- bisch CsCl	ku- bisch CsCl	< etwa 180° vermutlich rhombisch; > etwa 180° kubisch CsCl	ku- bisch NaCl	ku- bisch NaCl	< etwa 146° hex. Wurtzit + ev. Zinkbl. > etwa 146° kub. eigt. Typ.	ku- bisch Zink- blende	ku- bisch Zink- blende	< 402° kubisch Zinkblende	< 250° ver- mutl. hexa- gonal; durch Erhitz. 400° kub. CaF ₃	rhomb. ps. hexa- gonal	rhomb. ps. hexa- gonal	hexa- gonal CdJ ₂	rhomb. ps. hexa- gonal CdJ ₂	ver- mutl. hexa- gonal CdJ ₂	ver- mutl. hexa- gonal CdJ ₂
Knicktemperatur auf d. Erhitzungs-od. Umsetz-Temperatur — Kurve, °C (mit BaO, wenn anders nicht angegeben ist)	170 scharf	Knicke unmöglich zu erhalten			324 scharf	326 scharf	Reaktion nur im Zu- sammenhang mit d. Umwand- lung bei etwa 146°	271 scharf	812 scharf	840 deutlich, aber schwer zu erhalten	Knick un- möglich zu erhalten	273 scharf	248 scharf	etwa 200 un- sicher, sehr schwer zu erh.	325 scharf, BaO	272 scharf	342 scharf
Wärmeentwicklung in (BaO) ₂ kcal. bei d. Reaktion m. CaO aus den Bildungswärmen ber.**)	33 Th, P P, Th	16 Th, Th, Th, Th,	13 Th, Th, de F, Th	-8; ev. + 3 Th, Th, de F, Th	11 Th, Th, de F	8 Th, Th, de F	— 7 Th, Th, de F	46 Th, Th, de F, Th	44 Th, Th, de F, Th	29 Th, Th, de F, Th	39 Th, G, P, Th	38 Th, Th, d F, Th	39 Th, Th, d F, Th	31 Th, Th, d F, Th	54 Th, Th, Th, M	40 Th, Th, M	38 Th, Th, M
Temperaturanstieg auf der Erhitzungskurve beim Knick	schw.	Null	Null	Null	stark	—	stark	stark	schwach	Null	stark	Null	mit: BaO: stark SrO: außerst schwach CaO: außerst schwach	stark			

* Nach Groth, Chem. Krist.; Ewald, Strukturbericht in Z. Kristallogr. und für die Ni-Salze: Atti dei Lincei (6) 6 (1927), 56; 9, 1134 u. 10 (1929), 522.

**) Nach Landolt-Börnstein, inkl. Ergänzungsband 1931 mit angegebenen Beobachtern. Die Abkürzungen bedeuten: Th = Thomsen, P = Petersen, de F = de Forcrand; G = Gunz; G-B = Gunz u. Basset; M = Mixer. Die Abkürzungen sind in bezug auf die Bildungswärmen der Verbindungen in folgender Ordnung angegeben. Z. B.: BaO + 2 TlF = BaF₂ + Tl₂O. In den AgX-Systemen wird kein Ag₂O gebildet, und es kommen dort daher nur drei Bildungswärmen in Frage.

Wie ersichtlich, ist die einfache Uniformität in bezug auf die Lage der Reaktionstemperaturen oder Knicktemperaturen hier nicht mehr vorhanden. Ein gewisses Chlorid reagiert bei einer Temperatur, die weit von der entsprechenden Temperatur eines anderen Chlorids liegen kann. Andererseits kann es umgekehrt eintreffen, daß Chloride und Iodide in bezug auf Reaktionstemperaturen

die bei verschiedenen Temperaturen und zweiminutigem Erhitzen erhaltenen Umsetzungen wurden durch Extrahieren der nicht in Reaktion getretenen CuX-Menge mit Pyridin, worin das gebildete Cu₂O unlöslich ist, bestimmt. Mit wässrigen Lösungen kann in solchen Fällen natürlich nicht gearbeitet werden, weil dabei andere oder anders gerichtete Reaktionen einsetzen können. Das

Diagramm in Abbildung 2 zeigt die Umsetzungsbeträge bei verschiedenen Temperaturen für die drei Halogenide

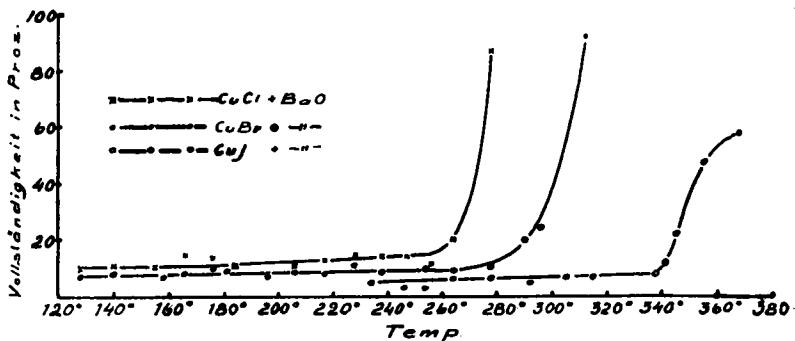


Abb. 2.

CuCl, CuBr, CuJ. Aus Tabelle 4 geht wieder hervor, daß ein unzweifelhafter Zusammenhang wirklich besteht zwischen der Reaktionsfähigkeit der Kuprohalogenide und der Ionenleitfähigkeit. Betrachten wir aber die genann-

Tabelle 4.

Verpuff. Temp. °C	Temp. u. Interv. d. schnell anst. Umsetz. °C	Temp. d. schn. ansteig. Leitfähigk. °C
BaO + 2CuCl = BaCl ₂ + Cu ₂ O 270 ± 2	ca. 265 ca. (256) 264–278	CuCl ca. 260
BaO + 2CuBr = BaBr ₂ + Cu ₂ O 312 ± 3	ca. 290 ca. (278) 290–312	CuBr ca. 290
BaO + 2CuJ = BaJ ₂ + Cu ₂ O 340 ± 3	ca. 340 ca. (338) 341–355	CuJ ca. 350

ten Reaktionen näher und erinnern wir uns, daß es nach den Messungen von T u b a n d t¹⁴⁾ und seinen Mitarbeitern in solchen Fällen die Kationen sind, die die Leitfähigkeit besorgen, so ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß z. B. die Reaktion:



durch ein Zusammentreffen von Cu⁺-Ionen und BaO zu stande gebracht werden sollte. Wir haben eine Reihe von Beispielen beschrieben, wo ein Zusammenhang der genannten Art zweifelsohne besteht, wo aber auf die direkte Rolle der Ionen als Reaktionsteilnehmer oder Reaktionseinleiter nicht mit Sicherheit geschlossen werden kann. Offenbar muß nämlich auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß durch die Ionenwanderung das Gitter im ganzen weniger starr, und daher auch die Umsetzung zwischen ungeladenen Partikeln erleichtert wird. Die Möglichkeit einer derartigen Umsetzung ist ja oben bei den Reaktionsbeispielen mit Salzen der Sauerstoffsäuren auseinandergesetzt worden. W. J a n d e r versucht das Problem der Ionenrolle bei Reaktionen im festen Zustand durch kombinierte Beobachtungen über Diffusionsvermögen und elektrolytische Leitfähigkeit zu lösen, eine Methode, die wohl als aussichtsreich bezeichnet werden muß, besonders wenn nicht, wie bisher, die Salze der Sauerstoffsäuren mit ihren komplexen und daher weniger geeigneten Anionen, sondern die einfacheren Halogenionen verwendet würden. Wir haben dieses hochinteressante Problem etwas anders angegriffen. Um die Rolle der Ionen an sich, d. h. frei von der Beeinflussung der Beweglichkeitsbedingungen studieren zu können, scheint es nämlich zweckmäßig, die Reaktionen in geschmolzenen Systemen mit nach

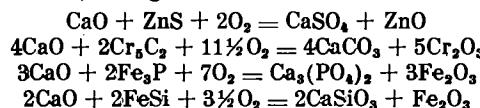
¹⁴⁾ C. T u b a n d t u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allg. Chem., 165, 212 [1927].

Dissoziationsverhältnissen — etwa nach dem bekannten Schema von v. H e v e s y¹⁵⁾ — ausgewählten Kombinationen auszuführen. Diese Untersuchungen sind eben im Gang. Grundlegend sind dabei auch die Leitfähigkeitsmessungen geschmolzener und fester Halogenide von W. B i l t z und Mitarbeitern¹⁶⁾.

Tabelle 5.

Verbindung	Bruchteil Ionen im Gitter
NbCl ₅	10 ⁻⁹
MoCl ₆	10 ⁻⁸
AlCl ₃	10 ⁻⁷
AsCl ₃	10 ⁻⁶
HgCl ₂	10 ⁻⁵
HgBr ₂ (SbCl ₃)	10 ⁻⁴
BeCl ₂	10 ⁻³
InJ ₃ (ZnCl ₂)	10 ⁻²
YCl ₃ (CdCl ₂)	10 ⁻¹
NaCl	Reine Ionengitter

In aller Kürze soll eine Art von vorher unbeachteten, aber hergehörigen Reaktionen, die ein nicht geringes praktisches Interesse besitzen, erwähnt werden. Wir konnten nämlich vor etwa fünf Jahren¹⁷⁾ nachweisen, daß in der Gegenwart von Sauerstoff Reaktionen in Übereinstimmung mit dem folgenden Schema direkt, also ohne Vermittlung gasförmiger Säure-anhydride, mit großer Intensität verlaufen:



Selbstverständlich kann hier, wenn wie z. B. mit Carbiden und Sulfiden gasförmige Anhydride leicht gebildet werden, eine Umsetzung zwischen fester und gasförmiger Phase auch eine Rolle spielen, besonders wenn die Reaktionstemperatur hoch oder die Erhitzungszeit lang ist. So wohl der Verlauf der Erhitzungskurven (Abb. 3–6) wie auch die analytische Nachprüfung haben aber gezeigt, daß eben die charakteristische große Intensität der Reaktionen auf die Weise nicht erklärt werden kann. Mit den Phosphiden und Siliziden ist die Rolle eines gasförmigen Säure-anhydrids natürlich von vornherein zu vernachlässigen.

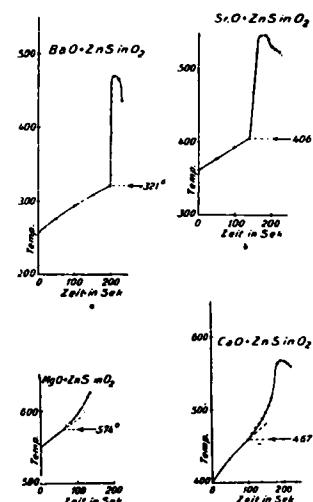


Abb. 3.

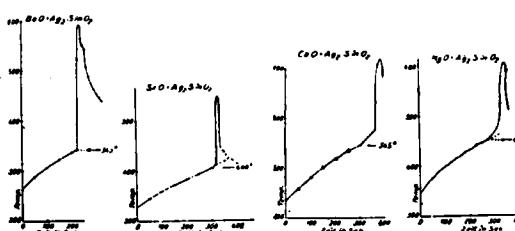


Abb. 4.

¹⁵⁾ G. v. H e v e s y, Ztschr. physikal. Chem. 101, 337 [1922]; 127, 402 [1927].

¹⁶⁾ W. B i l t z u. Mitarbeiter, ebenda 100, 52 [1922]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. ab 126, 39 [1923].

¹⁷⁾ J. A. H e d v a l l u. E. N o r s t r ö m, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 154, 1 [1926].

Auch bei den Carbiden und Sulfiden liegen übrigens die Oxydationstemperaturen bedeutend höher als die Reaktions-

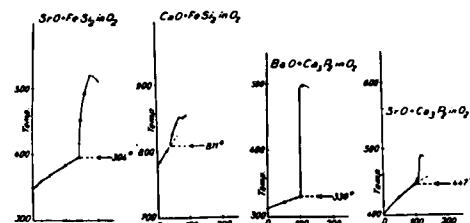


Abb. 5.

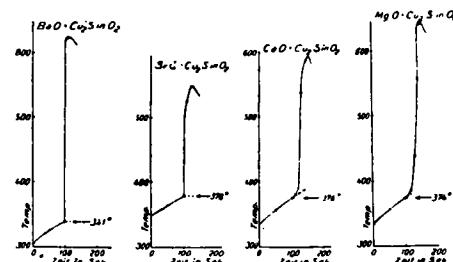
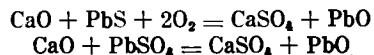


Abb. 6.

temperaturen, besonders mit BaO. Betreffs der Einzelheiten der Beweisführung muß, wie vorher, auf die Originalbeschreibung verwiesen werden. Beispielsweise soll hier bloß erwähnt werden, daß das Chromcarbid erst über 700° merklich in Sauerstoff oxydiert wird, und die entsprechende Temperatur ist für FeSi etwa 900°. Noch mit CaO, das wie gewöhnlich von den drei Erdalkaloiden bei der höchsten Temperatur reagiert, treten die Reaktionen aber bzw. bei etwa 460° und 800° ein, und zwar mit großer Intensität.

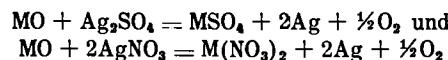
Durch Reaktionen wie die genannten, und wie z. B.



werden sowohl die Vorteile wie die Nachteile der Anwesenheit von Kalk beim Abrösten der Sulfiderze ohne weiteres klar. Ebenfalls ist es einleuchtend, daß ähnliche Reaktionen zwischen Eisenphosphiden und Kalk eine Rolle spielen bei der Bildung des Thomasphosphats¹⁸⁾ ebenso wie bei der Entfernung des Kohlenstoffs bei der Herstellung von Chrom.

Ein auffallendes Verhalten zeigt in bezug auf seine Reaktionstemperaturen das Kupfersulfür, da es besonders mit den drei Oxyden SrO, CaO, und MgO bei beinahe derselben Temperatur reagiert. Dies deutet darauf hin, daß bei etwa 375° in dem Gitter des Kuprosulfids etwas vor sich geht, das die betreffende Verbindung so reaktionsfähig macht, daß die gewöhnliche individuelle Beeinflussung der zugesetzten Oxyde ausgeschaltet wird. Es liegt nahe, eine kristallographische Umwandlung des Kupfersulfürs als Ursache anzunehmen. Bei einem solchen Prozeß würden ja die reaktiven Teilchen bei der allgemeinen Umgruppierung genügend weit ausschwingen oder in gewissen Zeitmomenten von den normalen Attraktionszentren genügend weit entfernt werden, um auch mit weniger stark anziehenden Partikeln oder Substanzen, z. B. den zugesetzten, weniger basischen (als BaO) Oxyden, reagieren zu können. Es ist von diesem Gesichtspunkt aus wahrscheinlich, daß das Kupfersulfür bei etwa 375° einen bis jetzt allerdings nicht bekannten Umwandlungspunkt besitzt. Die Zulässigkeit dieser Deutung des Zusammenfalls der Reaktionstemperaturen einer Verbindung mit verschie-

denen Oxyden ließ sich bei einigen Reaktionen feststellen, die mit Silbersulfat und Silbernitrat ausgeführt wurden. Diese Salze wandeln sich bei 411° bzw. 160° schnell in andere Kristallformen um. Wenn eben während der Umwandlung eine zweite reaktionsfähige Substanz anwesend ist, so verläuft die Reaktion in diesen Fällen nach den Gleichungen:



gerade während der Umwandlung mit großer Intensität und mit verschiedenen Oxyden bei einer Temperatur, die nicht wie gewöhnlich in hohem Grade von dem Oxyd, sondern von der Umwandlungstemperatur des Salzes bestimmt wird. Folgende Tabelle zeigt dieses Verhalten. Mit AgNO₃ reagieren sämtliche drei Oxyde bei derselben

Tabelle 6.

Oxyd	+ AgNO ₃		+ Ag ₂ SO ₄	
	Reaktions-temperatur	Umwandlungs-temperatur	Reaktions-temperatur	Umwandlungs-temperatur
BaO +	170° ± 1		342° ± 4	
SrO +	172° ± 3	160°	422° ± 1	411°
CaO +	164° ± 5		422° ± 5	

Temperatur, weil die Umwandlungstemperatur des Salzes unter sämtlichen normalen Reaktionstemperaturen der Oxyde liegt. Mit Ag₂SO₄ wieder reagiert BaO normal bei etwa 340°, die anderen beiden Oxyde aber, die normal bei etwa 450° und 520° reagieren würden, alle beide bei der Temperatur der Umwandlung (8, Zitat Nr. 3). Ein sehr schönes Beispiel dieser Art von Reaktionsbeschleunigung im festen Zustand haben wir vor kurzem in der Ztschr. anorgan. allg. Chem. Bd. 197 veröffentlicht. Es handelt sich um Reaktionen zwischen Bariumoxyd und Silberhalogeniden, und die Resultate gehen deutlich aus Abb. 7 hervor. Das Chlorid und Bromid, die keine Um-

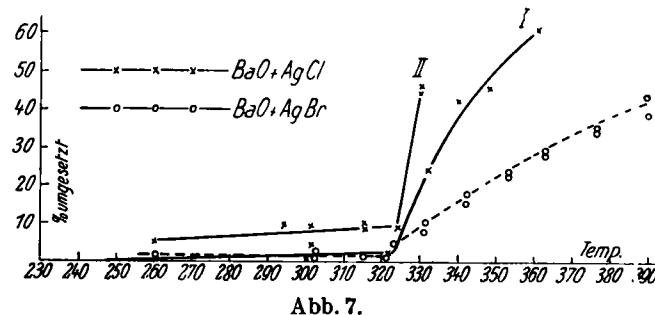


Abb. 7.

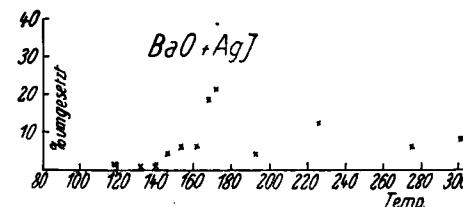


Abb. 8.

wandlungstemperaturen besitzen, zeigen normale Umsetzungskurven in voller Übereinstimmung mit den eben vorgezeigten Kurven der Kuprohalogenide (Abb. 2). Das Jodid (Abb. 8) beginnt aber offenbar erst zu reagieren, wenn die Umwandlung bei etwa 146° eintritt. Da diese Umwandlung aber ganz langsam verläuft, wie leicht an der Erhitzungskurve festgestellt werden konnte, so wird die Temperatur der schnellen Reaktion und der diese bedingenden schnellen Umwandlung bei diesen Versuchen mit zweiminutiger Erhitzungsdauer, wie ersichtlich, etwas

¹⁸⁾ J. A. Hedvall u. E. Helin, Jernkontorets Annaler (Stockholm) 82, 265 [1927].

nach oben verschoben. Geht man aber mit der Badtemperatur bedeutend über die Umwandlungstemperatur hinaus, so wird das Intervall der schnellen Umwandlung so schnell überschritten, daß der Reaktion nicht Zeit genug geboten wird, d. h. die Umsetzungsbeträge fallen wieder, wie aus dem Diagramm ersichtlich ist (Anm. 8, Zitat Nr. 8).

In diesem Zusammenhang sei noch ein von uns gefundenes Beispiel für diesen Umwandlungs-Temperatur-Effekt, das für die Silicatchemie ein grundlegendes Interesse hat, kurz beschrieben. Es bezieht sich auf die unter normalen Bedingungen außerordentlich wenig reaktionsfähige Kieselsäure. Wenn Quarz zusammen mit z. B. Fe_2O_3 erhitzt wird, und zwar unter solchen Umständen, daß das Eisenoxyd nicht thermisch zerfällt, so tritt eine Reaktion eben während der sehr schnellen Umwandlung des β -Quarzes in α -Quarz bei 575° ein. Beim fortgesetzten Erhitzen hört die Reaktion dann wieder auf und setzt erneut erst ein, wenn der Quarz allmählich von etwa 900° ab in Cristobalit überführt wird. Weder Quarz selbst noch Cristobalit oder Tridymit können mit Eisenoxyd reagieren. Nur während der einen oder der anderen Umwandlung findet die Reaktion statt. Dies geht schon aus der Umwandlungskurve Abb. 9 hervor, wo der Stillstand zwischen den beiden erwähnten Umwandlungs-

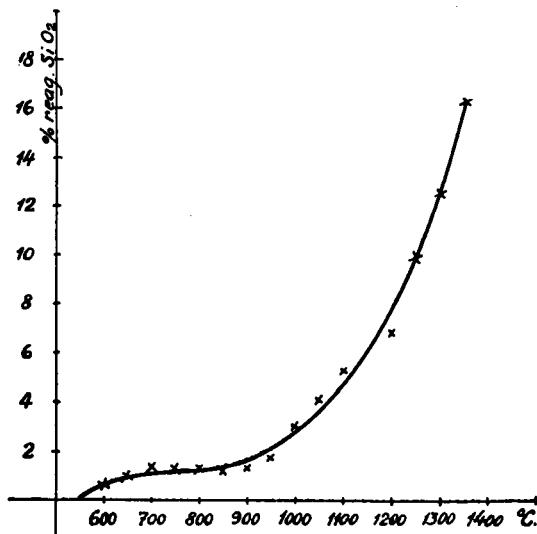
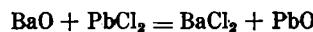


Abb. 9.

intervallen sehr deutlich ist. Bei der Reaktion werden wenigstens zwei verschiedene Produkte gebildet. Das eine ist vermutlich ein Silicat des dreiwertigen Eisens, das andere ist ein schön rosagefärberter Cristobalit, wo Siliciumatome zum Teil durch Eisenatome vertreten werden, ein Verhalten, das deutlich aus den Röntgenphotogrammen erhellt (Abb. 10). Derartige Linienver-

treten der Si-Atome durch Fe-Atome erreicht werden¹⁰). Wie gleichermaßen aus kristallographischen Gründen und chemischer Unähnlichkeit der beiden Oxyde erhellt, muß diese feste Lösung als in gewissen Hinsichten ziemlich instabil betrachtet werden. Sie besitzt deswegen eine Reihe recht interessanter Eigenschaften, z. B. die Veränderung der Farbe mit der Temperatur und ihr katalytisches Verhalten, das demnächst beschrieben werden soll.

Von den eingangs erwähnten gitterauflockernden und daher reaktionsbeschleunigenden Faktoren haben wir bisher nur noch einen untersucht, und zwar die Einmengung von Fremdstoffen in den zu reagierenden Stoff. Es ist von vornherein zu vermuten, daß ein stellenweiser Austausch der normalen Gitterbausteine gegen andere die zusammenhaltenden Kräfte des Gitters nicht nur an den Stellen des Austauschs, sondern auch in der Umgebung abschwächen wird, etwa wie wenn aus einer Mauer Steine herausgenommen werden. Ganz besonders scheint eine Herabsetzung der inneren Starrheit des Gitters dann aussichtsreich, wenn die ersetzenen Atome größer sind als die ursprünglichen, d. h. wenn eine Dehnung des Gitters verursacht wird. Von den in diesem Sinne ausgeführten Arbeiten soll hier nur eine erwähnt werden, die deutlich zeigt, daß die angelegten Gesichtspunkte richtig sind, wenn auch das Problem im ganzen sicherlich dadurch nicht klargelegt wird. Wir haben also die Umsetzungsbeträge bei verschiedenen Temperaturen mit der Reaktion:



untersucht (Anm. 8, Zitat Nr. 7).

In dem einen Fall wurde der Verlauf dieser Reaktion mit ganz reinen Stoffen studiert, in dem anderen, damit zu vergleichenden, aber mit einem PbCl_2 -Präparat, dem durch Einschmelzen BaCl_2 beigemengt war. In dem letzteren

Tabelle 7.

Versuchs-temperatur °C	Reag. PbCl_2 in Gew.-% d. tot. Gehalts im urspr. Reaktionsgem. bei d. Reaktion: $\text{BaO} + \text{PbCl}_2 = \text{BaCl}_2 + \text{PbO}$ mit:	
	reinem PbCl_2	$\text{PbCl}_2 + 0,1 \text{ Mol}\% \text{ BaCl}_2$
228,0	10,6	15,5
235,0	11,6	22,0
248,0	16,8	24,0
258,0	23,9	27,0
269,0	27,5	30,1
279,0	29,2	33,5
289,0	34,3	43,3
292,0	39,8	49,5
298,0	45,0	55,4

Präparat waren also stellenweise Pb -Atome durch Ba -Atome ersetzt, und da die Ba -Atome einen größeren Radius (1,43) besitzen als die Pb -Atome (1,32), so kann man in der gebildeten festen Lösung von BaCl_2 in PbCl_2 ein stellenweises Ausdehnen des Gitters annehmen. Dies würde sich in einer allgemeinen Auflockerung und dadurch bedingten Reaktionserhöhung des Bleichlorids äußern. Die Tabelle 7 zeigt die Berechtigung dieser Arbeitshypothese. Die 0,1 Mol.-% BaCl_2 in PbCl_2 haben, wie ersichtlich, eine bedeutende Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Bleichlorids hervorgerufen. Da die beiden Reaktionssysteme in keiner

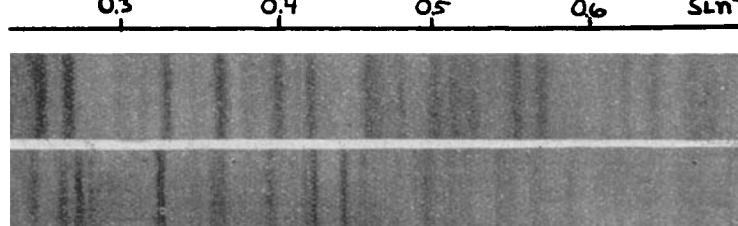


Abb. 10.

schiebungen kommen weder mit dem Quarz noch mit dem Cristobalit vor, wenn vom Anfang fertiggebildeter Cristobalit mit Eisenoxyd erhitzt wird. Auch die Eisenoxydlinien weisen keine Verschiebungen auf. Nur während der Bildung des Cristobalits kann dieses Ver-

¹⁰) J. A. Hedvall u. P. Sjöman, Ztschr. Elektrochem. 37, 130 [1931].

anderen Weise ungleich sind als durch die in dem einen im voraus eingeschmolzene, während der Reaktion sich bildende Verbindung $BaCl_2$, so muß der erhaltene Effekt auch

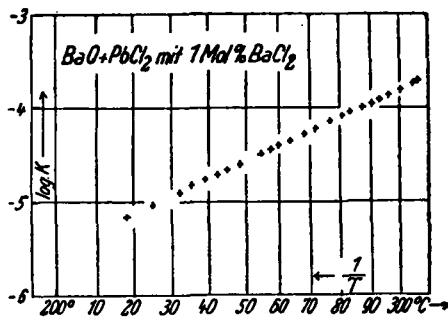


Abb. 11.

in der Tat der erwartete sein. Eine Schmelze wird, wie vorstehende Kurve zeigt, nicht gebildet, und diese würde übrigens widrigenfalls in beiden Fällen gebildet werden.

Durch Entdeckungen, die wir in erster Linie Röntgen und v. Laue verdanken, erhielten wir ein Mittel, in das Gefüge der Kristalle hineinzuschauen. Dadurch und übrigens schon durch das allgemeine thermische Verhalten mancher kristallisierter Stoffe wurde es wahrscheinlich, daß auch dem kristallisierten Zustand der Materie Reaktionsfähigkeit zugeschrieben werden mußte. Wir haben jetzt gesehen, daß diese Annahme in höchstem Grad berechtigt war, da die Umsetzungen in pulverförmigen Gemischen unter Umständen schon bei verblüffend niedrigen Temperaturen lebhaft und vollständig sein können. Wie ich in aller Kürze angedeutet habe, breitet sich hier ein Forschungsgebiet aus, das nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch eine große Bedeutung besitzen wird. Für sämtliche Zweige der Technik, die mit Brennen, Sintern oder Abrösten fester Stoffe zu tun haben, sind manche dieser Prozesse einfach von grundlegender Bedeutung. [A. 91.]

Über neuere Versuche zur Trennung von Cellulose und Inkrusten verschiedener Hölzer.

Von Dr.-Ing. Th. KLEINERT und Dr.-Ing. K. v. TAYENTHAL, Wien.

Vorgetragen von Th. Kleinert am 30. Mai 1931 in der Fachgruppe für organische Chemie auf der Hauptversammlung in Wien.

(Eingeg. 30. Mai 1931.)

Die Zellwandbestandteile liegen in den natürlichen Hölzern in intensiver Vergesellschaftung vor. Es bestehen darüber verschiedene Ansichten, und zwar die eine, wonach es sich um mechanische, durch das Wachstum bedingte Gemenge handelt, wobei Adsorptionserscheinungen eine Rolle spielen, während nach einer anderen Auffassung zwischen einzelnen Zellwandbestandteilen bestimmte chemische Bindungen und stöchiometrische Verhältnisse bestehen. Tatsache ist, daß eine Zerlegung der Holzsubstanz durch rein physikalische Lösevorgänge nur zum geringsten Teil möglich ist, und daß auch die chemische Isolierung der Cellulose sich nicht einfach gestaltet. Bei allen bekannten, wissenschaftlichen wie praktischen Abtrennungsverfahren werden zur Löslichmachung der sogenannten Inkrusten chemisch energisch wirkende Stoffe angewendet, welche weitgehende Veränderungen der in Lösung gehenden Holzbestandteile bewirken und damit die Erkennung der sich bei der Abtrennung abspielenden Vorgänge erschweren. Demgegenüber erscheint es von mehrfachem Interesse, eine Zerlegung der Holzsubstanz durch Einwirkung neutraler, chemisch möglichst indifferenter Flüssigkeiten so herbeizuführen, daß bei der Isolierung der Cellulose chemische Umsetzungen und Zerstörungen des Lignins und anderer Holzbestandteile tunlichst vermieden werden. Zweck der vorliegenden Versuchsarbeiten war es, nach solchen Möglichkeiten zu suchen und damit zur Kenntnis der Chemie des Holzes beizutragen. Es sind von verschiedenen Forschern in ähnlicher Absicht bereits Untersuchungen angestellt worden, eine Abtrennung der Inkrusten aus Holzsubstanz konnte auf diesem Wege aber nur zum Teil erreicht werden. Dagegen ist es uns gelungen, eine solche Trennung fast völlig zu bewirken, und zwar durch Einwirkung von Alkohol-Wasser-Gemischen mittlerer Zusammensetzung bei bestimmten Temperaturen. Das Verhalten von Wasser gegenüber Holz war bereits Gegenstand eingehender Untersuchungen. Es liegen diesbezüglich Arbeiten von Klasen¹⁾, Heuser²⁾, Hägglund³⁾, Franck⁴⁾, Wehner⁵⁾ und anderen Forschern sowie neuere Versuchsarbeiten der Ameri-

kaner Aronovsky und Gortner⁶⁾ vor. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Einwirkung von Wasser auf Holz bei höheren Temperaturen nicht als Extraktionsvorgang betrachtet werden darf, und daß das Ergebnis von den dabei eingehaltenen Bedingungen abhängig ist. Klasen und Fagerlind⁷⁾ machten die interessante Beobachtung, daß beim aufeinanderfolgenden Behandeln von Holzmehl mit Wasser und Alkohol im Alkoholextrakt geringe Mengen Ligninsubstanzen erhalten werden (etwa 2% des Holzgewichtes). Der eine von uns (Kleinert) wiederholte diese Versuche bei höheren Temperaturen und Drücken, konnte aber durch aufeinanderfolgendes Behandeln von Holz mit Wasser und Alkohol nur eine geringe Erhöhung der Ligninausbeute erzielen, dagegen fand er bei weiteren Aufschlußversuchen, daß fast völlige Zerlegung des Holzes bewirkt werden kann, wenn ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Wasser und Alkohol zur Einwirkung gelangt. Der größte Teil des Lignins und der die Cellulose begleitenden Kohlehydrate geht in Lösung, während die Cellulose nur wenig verunreinigt zurückbleibt. Die von uns systematisch durchgeführten Untersuchungen, deren Beginn in das erste Quartal 1929 zurückreicht, zeigten, daß bei Temperaturen um 180° diese Zerlegung des Holzes sehr rasch verläuft, und daß eine Schädigung der Cellulose dabei nicht eintritt. Unter denselben Bedingungen durchgeführte Vergleichsversuche, bei welchen Wasser bzw. absoluter Alkohol für sich allein angewendet wurden, hatten ein wesentlich

¹⁾ P. Klasen, Schriften d. Ver. d. Zell.- u. Pap.-Chem. u. -Ing., Heft 2, S. 31 [1911].

²⁾ E. Heuser, Ztschr. angew. Chem. 27, 654 [1914]; Chem.-Ztg. 38, 126 [1914].

³⁾ E. Hägglund, Die Hydrolyse der Cellulose und des Holzes, S. 36, F. Enke, Stuttgart 1915.

⁴⁾ Franck, Papierfabrikant 17, 1019 [1919].

⁵⁾ C. Wehner, Brennstoff-Chem. 6, Heft 7 [1925].

⁶⁾ S. I. Aronovsky u. R. A. Gortner, Ind. Engin. Chem. 22, 264 [1930]; siehe Chem. Ztrbl. 1930, I, 3262.

⁷⁾ P. Klasen u. O. Fagerlind, Arkiv für kemi 3, Nr. 6 [1908]; siehe E. Hägglund, Holzchemie, S. 127.